

PCT/JP03/08552

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

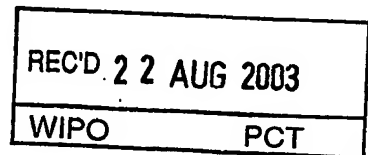
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月 8日
Date of Application:

出願番号 特願2002-199122
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2002-199122]

出願人 関西ティー・エル・オー株式会社
Applicant(s):

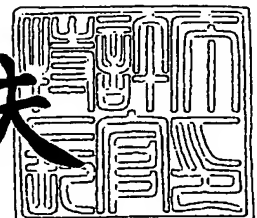


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205-055

【提出日】 平成14年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/31
H01L 21/318

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町 京都工芸繊維大
学内

【氏名】 田口 貢士

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町 京都工芸繊維大
学内

【氏名】 吉本 昌広

【特許出願人】

【識別番号】 899000046

【氏名又は名称】 関西ティール・エル・オー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075557

【弁理士】

【フリガナ】 西教 圭一郎

【氏名又は名称】 西教 圭一郎

【電話番号】 06-6268-1171

【選任した代理人】

【識別番号】 100101638

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 峰太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009106

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9307533

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン窒化膜の形成方法および形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を処理容器の内部空間に収容し、

前記基板の収容される前記処理容器内にヘキサアルキルジシラザン $\{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{SiNH}\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\}$ ガスとプラズマ励起された窒素化合物からなるガスとを供給し、

前記ヘキサアルキルジシラザンガスと前記プラズマ励起された窒素化合物からなるガスとの反応生成物を前記基板上に堆積させてシリコン窒化膜を形成することを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項2】 前記基板は、

室温～800℃に加熱されることを特徴とする請求項1記載のシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項3】 前記ヘキサアルキルジシラザンは、

ヘキサメチルジシラザン $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}$ であることを特徴とする請求項1または2記載のシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項4】 前記窒素化合物は、

N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のシリコン窒化膜の形成方法。

【請求項5】 基板の表面にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成装置であって、

前記基板を内部空間に収容する処理容器と、

前記処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス供給手段と、

前記処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手段と、

前記処理容器の内部空間に供給される窒素化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含むことを特徴とするシリコン窒化膜の形成装置。

【請求項6】 前記基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられることを特徴

とする請求項5記載のシリコン窒化膜の形成装置。

【請求項7】 前記ヘキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザンであり、

前記窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする請求項5または6記載のシリコン窒化膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、たとえば集積回路基板の表面などに絶縁膜や保護膜として施されるシリコン窒化膜の形成方法および形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路基板には、多くの電極が形成されるので電極間を絶縁するための絶縁膜、また大気中の水分などから回路を保護するための保護膜いわゆるパッシベーション膜が形成される。たとえば半導体集積回路基板の1種であるMOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) などでは、従来、シリコンウェハを熱酸化することによって形成されるシリコン酸化膜 (SiO_2) がゲート絶縁膜に用いられている。しかしながら、シリコン酸化膜は、緻密性に劣るので、異種材料を積層したとき、異種材料の構成元素が不純物としてシリコン酸化膜中を拡散し易く、不純物がシリコン酸化膜中を拡散して基板または電極に達することによって、半導体性能が阻害されるという問題がある。またシリコン酸化膜は、比誘電率が4.0程度であるので、たとえばMOSFETのゲート絶縁膜として使用されると、ゲート容量が小さくなるという問題がある。

【0003】

このような問題点を解決する技術の一つに、シリコン酸化膜に代えてシリコン窒化膜を用いる方法がある。シリコン窒化膜は、シリコン酸化膜に比較して緻密性に優れるとともに比誘電率も7.5程度と高く、さらに耐湿性にも優れるので、前述のシリコン酸化膜に代わる絶縁膜として適するばかりでなく、パッシベ-

ション膜としても適している。

【0004】

このようなシリコン窒化膜を基板上に形成する先行技術が、たとえば特開2001-23904および特開平7-106256などに開示されている。特開2001-23904に開示される技術は、ヘキサメチルジシラザンガスとアンモニアガスとを用いて基板上にシリコン窒化膜を熱化学気相成長（CVD: Chemical Vapor Deposition）させるものである。特開平7-106256に開示される技術は、モノシラン系化合物、有機シラン系化合物および窒素化合物からなる混合ガスに高周波電力を印加してプラズマ励起させ、これらの反応生成物としてシリコン窒化膜を基板上に堆積させるプラズマCVD（PECVD: Plasma Enhanced CVD）によるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前述の先行技術には、以下のような問題点がある。特開2001-23904の熱CVD法では、高温における化学反応によってシリコン窒化薄膜を形成するので、生産性をも考慮すると、反応ガスと基板とを900℃から1000℃以上の高い温度まで昇温しなければならない。たとえば基板が半導体集積回路基板などの場合、半導体には耐熱温度が700～800℃程度のものも含まれるので、熱CVD法では、シリコン窒化膜が形成されるけれども、半導体集積回路自体が損傷して使用に耐えないということが起こり得る。すなわち熱CVD法は、限られた種類の基板にしか適用することができないという問題がある。

【0006】

特開平7-106256のPECVD法では、200～400℃程度の温度で薄膜形成が可能であるので、熱CVD法のように基板自体を熱損傷させる恐れはない。しかしながら、モノシラン系化合物、有機シラン系化合物および窒素化合物のすべてがプラズマ励起されるので、モノシラン系化合物が解離されて生じる水素（H）および有機シラン系化合物が解離されて生じる炭素（C）やHが、反応生成物の一部として基板上に堆積されるシリコン窒化膜中に取り込まれる。シリコン窒化膜中に多量のHが含まれると、化学結合が不安定になるので、半導体基

板製造のフォトリソグラフィ工程におけるたとえば湿式エッチング時のエッチング性が不安定になり、精度のよいパターニングができなくなるという問題がある。またシリコン窒化膜中に多量のCが含まれると、Cは膜に導電性を与えるので絶縁性能が低下し、絶縁膜としての使用に耐えなくなるという問題がある。

【0007】

このような問題点のうち、少なくともシリコン窒化膜に対するCの含有を防止する技術に、モノシラン (SiH_4)、窒素 (N_2) およびアンモニア (NH_3) の混合ガスを用い、PECVD法によって基板上にシリコン窒化膜を堆積させる方法がある。この方法によれば、原料ガスにCが含まれないので、シリコン窒化膜中にCが取込まれるという問題は解決される。しかしながら、モノシランは強い爆発性を有し大気中の酸素と触れただけで爆発するので、シリコン窒化膜の形成に一般的なPECVD装置を使用することができず、種々の付帯設備を設けて安全対策を講じた極めて高額なPECVD装置を使用しなければならないという問題がある。また前述のようにモノシランは爆発性を有するので、シリコン窒化膜の形成作業を行い得る者が、モノシランの取扱いに習熟した作業者のみに限定されるという問題がある。

【0008】

本発明の目的は、安全にかつ効率よく形成することができ、炭素および水素含有量の少ないシリコン窒化膜の形成方法および形成装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基板を処理容器の内部空間に収容し、

前記基板の収容される前記処理容器内にヘキサアルキルジシラザン $\{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{SiNH}\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\}$ ガスとプラズマ励起された窒素化合物からなるガスとを供給し、

前記ヘキサアルキルジシラザンガスと前記プラズマ励起された窒素化合物からなるガスとの反応生成物を前記基板上に堆積させてシリコン窒化膜を形成することを特徴とするシリコン窒化膜の形成方法である。

【0010】

本発明に従えば、処理容器内に収容される基板に、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとを供給し、窒素化合物がプラズマ励起されて生じる活性種とヘキサアルキルジシラザンとが、基板付近において反応して生成される反応生成物を基板上に堆積させることによって、シリコン窒化膜が形成される。ここで、窒素化合物とは、N原子を構成原子として含む化合物のことをいい、N原子のみからなる N_2 を含む。

【0011】

このように、シリコン窒化膜のシリコン (Si) 供給源であるヘキサアルキルジシラザンは、プラズマ励起されることなく供給されるので、基板付近において窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とのエネルギー授受によって解離し、解離したSiが前述の活性種と反応して反応生成物となる。したがって、ヘキサアルキルジシラザンに含まれるCおよびHが過剰に活性化することがなく、基板上に堆積されるシリコン窒化膜中含有されるCおよびHの量を少なくすることができる。またヘキサアルキルジシラザンは、爆発性等の危険性を有することがないので、シリコン窒化膜の形成作業を安全に行うことができ、また取扱い作業者が限定されることがない。

【0012】

また本発明は、前記基板は、室温～800℃に加熱されることを特徴とする。

本発明に従えば、基板が室温～800℃に加熱されるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギー授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行われる。

【0013】

また本発明は、前記ヘキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザン $\{ (CH_3)_3SiNH Si(CH_3)_3 \}$ であることを特徴とする。

【0014】

本発明に従えば、ヘキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザン (以後、HMDSと略称する) である。HMDSは、爆発性を有することがなく、常

温では液体であるけれども蒸気圧が高いので気化が容易であり、PECVD法に用いる原料として好適である。また金属に対する腐食性がないので、基板の配線等に用いられるアルミニウム (Al) や銅 (Cu) などを腐食させることがなく、基板性能および基板寿命を損なうことがない。さらにたとえば半導体基板製造のフォトリソグラフィ工程において用いられるフォトレジストの密着性向上剤として工業的に生産されているので、入手が容易でありかつ安価である。

【0015】

また本発明は、前記窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする。

【0016】

本発明に従えば、プラズマ励起される窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含んで構成される。 N_2 および NH_3 は、入手が容易でありかつ安価であるので、本シリコン窒化膜の形成方法の汎用性を高めることができる。ここで N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成とは、 N_2 および/または NH_3 を必須の構成要素として含み、さらに H_2 , He , Ar , Xe , Ne などからなる群より選択される1種以上のガスが含まれる構成であることを意味する。

【0017】

また本発明は、基板の表面にシリコン窒化膜を形成するシリコン窒化膜の形成装置であって、

前記基板を内部空間に収容する処理容器と、

前記処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス供給手段と、

前記処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手段と、

前記処理容器の内部空間に供給される窒素化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含むことを特徴とするシリコン窒化膜の形成装置である。

【0018】

本発明に従えば、シリコン窒化膜の形成装置は、基板を内部空間に収容する処理容器と、処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス供給手段と、処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手段と、処理容器の内部空間に供給される窒素化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含んで構成される。

【0019】

シリコン窒化膜の形成装置では、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとが、基板の収容される処理容器内に供給され、窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンガスとの反応によって生成される反応生成物が基板上に堆積されることによって、シリコン窒化膜が形成される。このように、爆発性等の危険性のないヘキサアルキルジシラザンと、プラズマ励起させた窒素化合物とを用いることによって、安全性に優れ不所望な付帯設備を設けることの無い安価な、かつ生産効率の高いシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

【0020】

また本発明は、前記基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられることを特徴とする。

【0021】

本発明に従えば、基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられる。加熱手段によって、基板をたとえば室温～800℃に加熱することができるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギー授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行えるシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

【0022】

また本発明は、前記ヘキサアルキルジシラザンは、ヘキサメチルジシラザン（HMD S）であり、前記窒素化合物は、N₂またはNH₃のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成であることを特徴とする。

【0023】

本発明に従えば、シリコン窒化膜の形成装置に供給されるヘキサアルキルジシラザンは、HMDSであり、窒素化合物は、 N_2 または NH_3 のうち少なくともいずれか1種である。HMDSおよび N_2 または NH_3 のように工業的に生産されて入手が容易な反応ガスを用いることができるので、汎用性の高いシリコン窒化膜の形成装置が提供される。

【0024】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明の実施の一形態であるシリコン窒化膜の形成装置1の構成を簡略化して示す図である。シリコン窒化膜の形成装置1は、基板2を内部空間3に収容する処理容器4と、処理容器4の内部空間3にHMDSガスを供給する第1ガス供給手段5と、処理容器4の内部空間3に N_2 ガスを供給する第2ガス供給手段6と、処理容器4の内部空間3に供給される N_2 ガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段7と、基板2を加熱する加熱手段8とを含む。

【0025】

処理容器4は、たとえばステンレス鋼などからなる略直方体形状を有する中空の気密性を備えるチャンバーである。処理容器4の一方の側壁部9には、内部空間3を排気するための排気口10が形成され、排気口10には排気管路11が接続され、排気管路11の排気口10側と反対側の先端には真空ポンプ12（ターボモレキュラーポンプ）が接続される。排気管路11の真空ポンプ12と処理容器4の排気口10との間には、シャッタ13が設けられる。シャッタ13を開き、真空ポンプ12を動作させることによって、内部空間3を排気し低圧にすることができる。またシャッタ13を閉じることによって、処理容器4の内部空間3を密閉空間にすることができる。なお図1では省略されているけれども、処理容器4には、基板2を内部空間3に出入させることの可能な開閉自在な扉が設けられる。

【0026】

処理容器4の内部空間3に収容されるシリコン窒化膜を形成すべき基板2は、たとえばシリコンウェハに回路の形成されるシリコン基板である。基板2を加熱する加熱手段8は、ヒータ14と、ヒータ14で発生される熱を基板2に伝導

する熱伝導部材 15 と、ヒータ 14 に電力を供給するとともに電力供給の ON-OFF 制御を行う図示しない制御電源とを含む。ヒータ 14 は、ニクロム線などの抵抗発熱材料が用いられる。熱伝導部材 15 に接するように、前述の基板 2 が装着され、熱伝導部材 15 を介してヒータ 14 によって、基板 2 が室温～800℃の所望の温度に加熱される。

【0027】

制御電源は、たとえば予め定められる動作プログラムに従う通電時間制御によって基板 2 の温度制御を行うように構成されてもよく、またたとえば熱伝導部材 15 の基板 2 が装着される付近に温度検出器を設け、温度検出器の検出出力を制御電源に入力して ON-OFF をフィードバック制御するように構成されてもよい。

【0028】

本実施の形態では、シリコン窒化膜のシリコン (Si) 源として、ヘキサアルキルジシラザン $\{(C_nH_{2n+1})_3SiNHHSi(C_nH_{2n+1})_3\}$ の 1 種である HMDS $\{(CH_3)_3SiNHHSi(CH_3)_3\}$ が用いられる。HMDS を処理容器 4 の内部空間 3 に供給する第 1 ガス供給手段 5 は、HMDS を貯留する HMDS 供給源 16 と、HMDS 供給源 16 から処理容器 4 に供給される HMDS ガスの流路である第 1 管路 17 と、第 1 管路 17 のガス流方向下流側の端部に接続されて内部空間 3 に収容される基板 2 付近に HMDS ガスを噴射するように設けられる第 1 噴射ノズル 18 と、HMDS 供給源 16 と第 1 噴射ノズル 18 との間の第 1 管路 17 に設けられ HMDS ガスの圧力と流量とを調整する圧力流量調整弁 19 とを含んで構成される。

【0029】

HMDS 供給源 16 は、たとえばボンベ状の密閉容器であり、内部には液状の HMDS が貯留され、密閉容器内の液面上に形成される空間には気化し蒸気圧に達する HMDS ガスが存在する状態である。第 1 噴射ノズル 18 は、噴射孔 20 が基板 2 を臨み、噴射孔 20 から噴射される HMDS ガスが基板 2 付近に供給されるように処理容器 4 を構成するフランジ状の底板 21 に固設される。HMDS ガスは、圧力流量調整弁 19 を開くことによって、前述の真空ポンプ 12 によ

て排気されて低圧状態にある内部空間 3 に吸引される形で、第 1 噴射ノズル 1 8 から基板 2 付近に向けて噴射供給される。HMD S ガスの供給流量は、圧力流量調整弁 1 9 の開度によって調整される。

【 0 0 3 0 】

なお本実施の形態では、HMD S はその高い蒸気圧を利用して HMD S 供給源 1 6 内で気化した HMD S ガスが処理容器 4 内に吸引される形で供給されるように構成されるけれども、これに限定されることなく、HMD S 供給源 1 6 にたとえば窒素 (N_2) ガスを吹込んでバブリングを生じさせ、吹込んだ N_2 ガスをキャリアガスとして HMD S ガスを処理容器 4 内に供給するように構成されてもよい。

【 0 0 3 1 】

本実施の形態では、シリコン窒化膜の窒素 (N) 源である窒素化合物として N_2 ガスが用いられる。 N_2 ガスを処理容器 4 の内部空間 3 に供給する第 2 ガス供給手段 6 は、 N_2 ガスを貯留する N_2 供給源 2 2 と、 N_2 供給源 2 2 から処理容器 4 に供給される N_2 ガスの流路である第 2 管路 2 3 と、第 2 管路 2 3 のガス流方向下流側の端部に接続されて内部空間 3 に収容される基板 2 付近に N_2 ガスを噴射するように設けられる第 2 噴射ノズル 2 4 と、 N_2 供給源 2 2 と第 2 噴射ノズル 2 4 との間の第 2 管路 2 3 に設けられ N_2 ガスの圧力と流量とを調整する圧力流量調整弁 2 5 とを含んで構成される。

【 0 0 3 2 】

N_2 供給源 2 2 は、たとえばボンベ状の密閉容器であり、内部には N_2 ガスが貯留されている。第 2 噴射ノズル 2 4 は、噴射孔 2 6 が基板 2 を臨み、噴射孔 2 6 から噴射される N_2 ガスが基板 2 付近に供給されるように処理容器 4 を構成するフランジ状の底板 2 1 に固設される。 N_2 ガスの供給流量は、圧力流量調整弁 2 5 の開度によって調整される。

【 0 0 3 3 】

第 2 噴射ノズル 2 4 の第 2 管路 2 3 に接続される側の端部付近には、プラズマ励起手段 7 が接続される。プラズマ励起手段 7 は、高周波発振器 2 7 と、マッチングユニット 2 8 とを含んで構成される。プラズマ励起手段 7 には誘動結合型 R

． F． セルが設けられ、プラズマ励起手段 7 による高周波電圧を、第 2 噴射ノズル 24 の先端部に設けられる図示しないコイルに印加することによって、第 2 噴射ノズル 24 中を流過する N_2 ガスがプラズマ励起されて活性種が形成される。したがって、第 2 噴射ノズル 24 の噴射孔 26 から噴射されて基板 2 付近に供給される N_2 ガスは、正確にはプラズマ励起されて形成される活性種を含むガスのことである。

【0034】

第 1 噴射ノズル 18 から基板 2 付近に供給される HMD S は、第 2 噴射ノズル 24 から基板 2 付近に供給されるプラズマ励起されて形成される活性種からエネルギーを受取って解離する。HMD S の解離によって形成される S i が、さらに活性種と反応し、反応生成物が基板 2 の表面に堆積されてシリコン窒化膜が形成される。HMD S は、活性種からエネルギーを与えられて解離するのであって、直接プラズマ励起されて解離するものではないので、HMD S の解離によって生じる C および H は、過剰に活性化することがない。

【0035】

このようにシリコン窒化膜の形成装置 1 は、シリコン窒化膜の構成要素の一方である N 源のみをプラズマ励起させて供給し、シリコン窒化膜の構成要素の他方である S i 源の HMD S をプラズマ励起させることなく供給できるという特徴を有する。

【0036】

一般的な PECVD 装置では、処理容器内に一对の電極を備えて処理容器内で放電するので、処理容器内に供給された N_2 ガス、 NH_3 ガスおよび HMD S が共にプラズマ励起される。したがって、シリコン窒化膜の堆積効率はよいけれども、HMD S もプラズマ励起されてしまうので、S i とともに C および H も同様に活性化し、活性種との反応生成物として基板 2 の表面に堆積される。このようにして形成されるシリコン窒化膜は、C および H によって汚染されることになり、膜性能の低下を生じる。

【0037】

しかしながら、本発明のシリコン窒化膜の形成装置 1 では、前述のようにプラ

ズマ励起されたN源と、プラズマ励起されないSi源であるHMDSとを分離して個別に供給することができるので、HMDSに含まれるCおよびHの活性化が抑制され、反応生成物として形成されるシリコン窒化膜中のCおよびH含有量の低減が実現される。またN源であるN₂ガスをプラズマ励起させるけれども、Si源であるHMDSをプラズマ励起させないので、N源とSi源との両者をプラズマ励起させる場合に比べて若干シリコン窒化膜の堆積効率は低下するものの、熱CVD法に比べると高い堆積効率が維持される。

【0038】

シリコン窒化膜の形成装置1によって形成されるシリコン窒化膜の組成は、主としてSi₃N₄であるけれども、このシリコン窒化膜におけるSiとNとの組成比は、基板2付近に供給するHMDSおよびN₂ガスの流量比を調整することによって、制御することが可能である。またシリコン窒化膜の形成装置1では、シリコン窒化膜の構成要素であるSiおよびNの両者を第1および第2ガス供給手段5, 6によって供給するので、シリコン窒化膜の形成に際し、基板のSiとの反応を必須の要件としていない。したがって、基板の組成にSiを含有しななければならないという制約がないので、シリコン窒化膜を形成すべき基板は、シリコンウェハに限定されることなく、ガリウムヒ素(GaAs)などその他の組成の基板であってもよい。

【0039】

図2は、シリコン窒化膜の形成装置1を用いて基板2上にシリコン窒化膜を形成する動作を説明するフローチャートである。図2を参照して基板2上にシリコン窒化膜を形成する動作を説明する。

【0040】

ステップa1のスタートでは、シリコン窒化膜の形成装置1を準備するとともに、第1および第2ガス供給手段5, 6には、HMDSおよびN₂ガスが準備されている状態である。ステップa2では、基板2を、処理容器4の内部空間3に搬入し、熱伝導部材15の予め定められる位置に装着する。ステップa3では、シャッタ13を開き真空ポンプ12を動作させて、処理容器4内を排気する。シャッタ13の開口度によって処理容器4内の真空度を調整し、予め定められる圧

力にする。

【0041】

ステップa4では、基板2を加熱手段8によって予め定められる温度に加熱する。基板2の加熱は、HMD SガスおよびN₂ガスの供給される前に行われてもよい。ステップa5では、第2ガス供給手段6によって、処理容器4内にプラズマ励起手段7でプラズマ励起されたN₂ガスを供給する。ここで、N₂ガスは、より正確にはプラズマ励起されて形成される活性種を含むガスである。ステップa6では、第1ガス供給手段5によって、処理容器4内にHMD Sガスを供給する。

【0042】

ステップa7では、予め求められたシリコン窒化膜の堆積厚みと処理時間との関係に基づいて設定される時間が経過するまで、基板2の加熱とHMD SガスおよびN₂ガスの供給とを継続し、HMD Sガスとプラズマ励起によって形成される活性種との反応生成物を、基板2の表面に堆積させてシリコン窒化膜を形成する。ステップa8では、処理容器4内へのHMD Sガスの供給を停止する。ステップa9では、処理容器4内へのN₂ガスの供給を停止する。ステップa10では、前述の設定される時間が経過した後、基板2の加熱を停止して冷却する。

【0043】

ステップa11では、前述の図1における図示が省略されているけれども、たとえば処理容器4に設けられる大気開放弁を開放して処理容器4内の圧力を大気圧に調整する。ステップa12では、処理容器4から基板2を搬出してステップa13に進み一連のシリコン窒化膜の形成動作を終了する。

【0044】

(実施例)

以下に本発明の実施例を説明する。

【0045】

シリコン窒化膜の形成装置1を準備し、シリコン窒化膜のSi源にHMD Sを用い、N源にN₂ガスを用いて、シリコンウェハの基板上にシリコン窒化膜を形成した。シリコン窒化膜形成に用いた条件をまとめて表1に示す。なお、形成装

置 1 に備わる処理容器 4 の内部空間 3 の容積は大略 1000 L (リットル) であった。

【0046】

【表 1】

処理容器内の圧力 (真空排気時)	1×10^{-7} Torr (約 1.3×10^{-5} Pa)
HMD S ガス 流量	1.0 mL/min
N ₂ ガス 流量	1.0 mL/min
シリコンウェハの加熱温度	700℃
高周波発振電力	250 W
発振周波数	13.56 MHz

【0047】

表 1 に示す条件にて、HMD S ガスと N₂ ガスがプラズマ励起されて形成された活性種との反応生成物を、3 hour 継続してシリコンウェハ上に堆積させてシリコン窒化膜を形成した。形成されたシリコン窒化膜の組成を、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) およびフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR: Fourier Transform Infra Red) にて測定した。またシリコン窒化膜の比誘電率をインピーダンス計 (WAYNE KERR 社製; Precision Component Analyzer 6425) で測定し、屈折率をエリプソメーター (溝尻光学工業所社製; DVA-FL 型) で測定した。

【0048】

図 3 は XPS によるシリコン窒化膜中の Si の分析結果を示す図であり、図 4 は XPS によるシリコン窒化膜中の N の分析結果を示す図である。図 3 中のライン 31 に明らかなように、Si の存在を示す結合エネルギーにおいて明瞭なピークが認められた。同様に図 4 中のライン 32 に明らかなように、N の存在を示す結合エネルギーにおいて明瞭なピークが認められた。このことから、シリコンウェハ上に形成された膜中には、Si および N の含有されること、すなわちシリコン窒

化膜の形成されていることが確認された。

【0049】

図5は、FT-IRによるシリコン窒化膜の分析結果を示す図である。FT-IRによるシリコン窒化膜の分析結果は、横軸に波数、縦軸に透過率をとって示され、図5中にライン33で示すスペクトルが、分析結果である。スペクトルから、シリコン窒化膜には、Si-Nの結合の存在が確認された。またスペクトルからごくわずかながらHの取込まれていることが確認された。一方C-Hは、FT-IRの検出限界以下であった。膜中にC-Hを含むと、非常に不安定になり、膜特性の経時変化を起こしやすくなる。また膜密度の緻密性も失われる。本方法により堆積されたシリコン窒化膜は、緻密で経時変化が起こりにくい膜であると考えられる。

【0050】

図6は、XPSによるシリコン窒化膜中のC（炭素）の分析結果を示す図である。図6中のライン34に示すように、Cが観測されなかったことから、膜中へのCの混入は少ない。

【0051】

シリコン窒化膜の比誘電率は、7.6であり、他の絶縁皮膜たとえばシリコン酸化膜の比誘電率：4に比べて優れた値であった。屈折率は、1.8～2.0であった。シリコン窒化膜形成時におけるHMDSガスの流量とN₂ガスの流量との比を調整することによって、シリコン窒化膜SiとNとの組成比を調整しある程度屈折率を制御することができる。このように所望の屈折率を有するシリコン窒化膜を形成することによって、たとえば導波路を形成する光学素子などへの利用可能性が期待できる。

【0052】

以上に述べたように本実施の形態では、シリコン窒化膜のSi源にHMDSが用いられるけれども、これに限定されることなく、ヘキサアルキルジシラザンに属する他の有機シラン系化合物が用いられてもよい。また窒素化合物には、N₂が用いられるけれども、これに限定されることなく、NH₃が用いられてもよく、さらにN₂および／またはHN₃に加え、H₂, He, Ar, Xe, Neなど

からなる群より選択される 1 種以上のガスを含むように構成されてもよい。またプラズマ励起手段 7 には、高周波電界を印加して放電する手段が用いられるけれども、これに限定されることなく、他の手段であってもよい。また基板 2 は、加熱手段 8 によって加熱されるように構成されるけれども、基板 2 は加熱されない構成であってもよい。但しシリコン窒化膜の堆積効率を少しでも向上する観点からは、加熱する方が好ましい。

【 0 0 5 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、処理容器内に収容される基板に、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとを供給し、窒素化合物がプラズマ励起されて生じる活性種とヘキサアルキルジシラザンとが、基板付近において反応して生成される反応生成物を基板上に堆積させることによって、シリコン窒化膜が形成される。

【 0 0 5 4 】

このように、シリコン窒化膜の S i 供給源であるヘキサアルキルジシラザンは、プラズマ励起されることなく供給されるので、基板付近において窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とのエネルギー授受によって解離し、解離した S i が前述の活性種と反応して反応生成物となる。したがって、ヘキサアルキルジシラザンに含まれる C および H が過剰に活性化することがなく、基板上に堆積されるシリコン窒化膜中含有される C および H の量を少なくすることができる。またヘキサアルキルジシラザンは、爆発性等の危険性を有することがないので、シリコン窒化膜の形成作業を安全に行うことができ、取扱い作業者の限定されることがない。

【 0 0 5 5 】

また本発明によれば、基板が室温～800℃に加熱されるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギー授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行われる。

【 0 0 5 6 】

また本発明によれば、ヘキサアルキルジシラザンは、HMD Sである。HMD Sは、爆発性を有することがなく、常温では液体であるけれども蒸気圧が高いので気化が容易であり、P E C V D法に用いる原料として好適である。また金属に対する腐食性がないので、基板の配線等に用いられるA lやC uなどを腐食させることがなく、基板性能および基板寿命を損なうことがない。さらにたとえば半導体基板製造のフォトリソグラフィ工程において用いられるフォトレジストの密着性向上剤として工業的に生産されているので、入手が容易でありかつ安価である。

【 0 0 5 7 】

また本発明によれば、プラズマ励起される窒素化合物は、N₂またはNH₃のうち少なくともいずれか1種を含むガス構成である。N₂およびNH₃は、入手が容易でありかつ安価であるので、本シリコン窒化膜の形成方法の汎用性を高めることができる。

【 0 0 5 8 】

また本発明によれば、シリコン窒化膜の形成装置は、基板を内部空間に収容する処理容器と、処理容器の内部空間にヘキサアルキルジシラザンガスを供給する第1ガス供給手段と、処理容器の内部空間に窒素化合物からなるガスを供給する第2ガス供給手段と、処理容器の内部空間に供給される窒素化合物からなるガスをプラズマ励起するプラズマ励起手段とを含んで構成される。

【 0 0 5 9 】

シリコン窒化膜の形成装置では、プラズマ励起された窒素化合物からなるガスと、プラズマ励起されていないヘキサアルキルジシラザンガスとが、基板の収容される処理容器内に供給され、窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンガスとの反応によって生成される反応生成物が基板上に堆積されることによって、シリコン窒化膜が形成される。このように、爆発性等の危険性のないヘキサアルキルジシラザンと、プラズマ励起させた窒素化合物とを用いることによって、安全性に優れ不所望な付帯設備を設けることのない安価な、かつ生産効率の高いシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

【 0 0 6 0 】

また本発明によれば、基板を加熱する加熱手段が、さらに設けられる。加熱手段によって、基板をたとえば室温～800℃に加熱することができるので、基板付近における窒素化合物がプラズマ励起されて形成される活性種とヘキサアルキルジシラザンとのエネルギー授受および反応生成物の生成が促進され、基板上へのシリコン窒化膜の堆積が一層効率よく行えるシリコン窒化膜の形成装置が実現される。

【0061】

また本発明によれば、シリコン窒化膜の形成装置に供給されるヘキサアルキルジシラザンは、HMDSであり、窒素化合物は、N₂またはNH₃のうち少なくともいずれか1種である。HMDSおよびN₂またはNH₃のように工業的に生産されて入手が容易な反応ガスを用いることができるので、汎用性の高いシリコン窒化膜の形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の一形態であるシリコン窒化膜の形成装置1の構成を簡略化して示す図である。

【図2】

シリコン窒化膜の形成装置1を用いて基板2上にシリコン窒化膜を形成する動作を説明するフローチャートである。

【図3】

XPSによるシリコン窒化膜中のSiの分析結果を示す図である。

【図4】

XPSによるシリコン窒化膜中のNの分析結果を示す図である。

【図5】

FT-IRによるシリコン窒化膜の分析結果を示す図である。

【図6】

XPSによるシリコン窒化膜中のCの分析結果を示す図である。

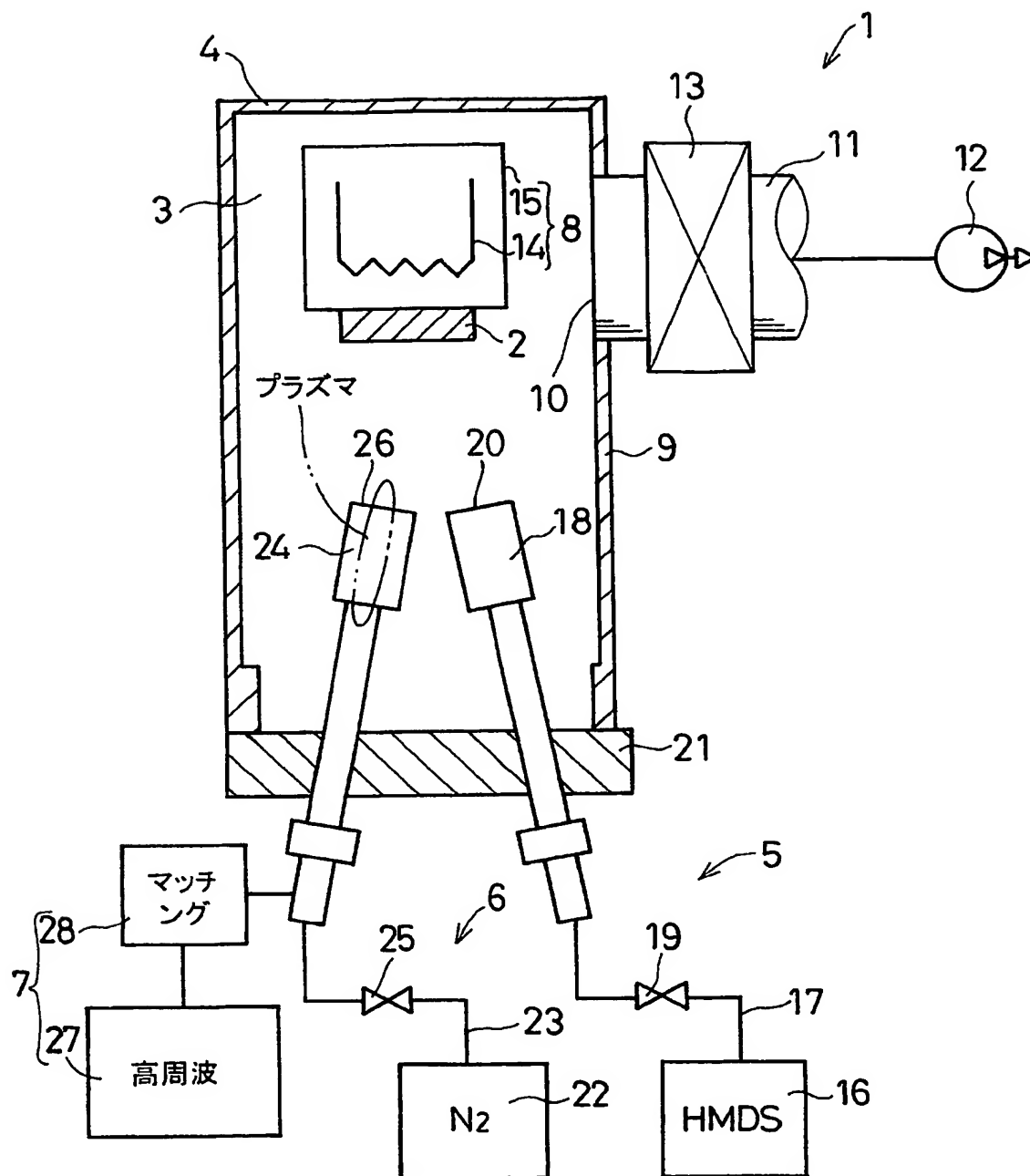
【符号の説明】

1 シリコン窒化膜の形成装置

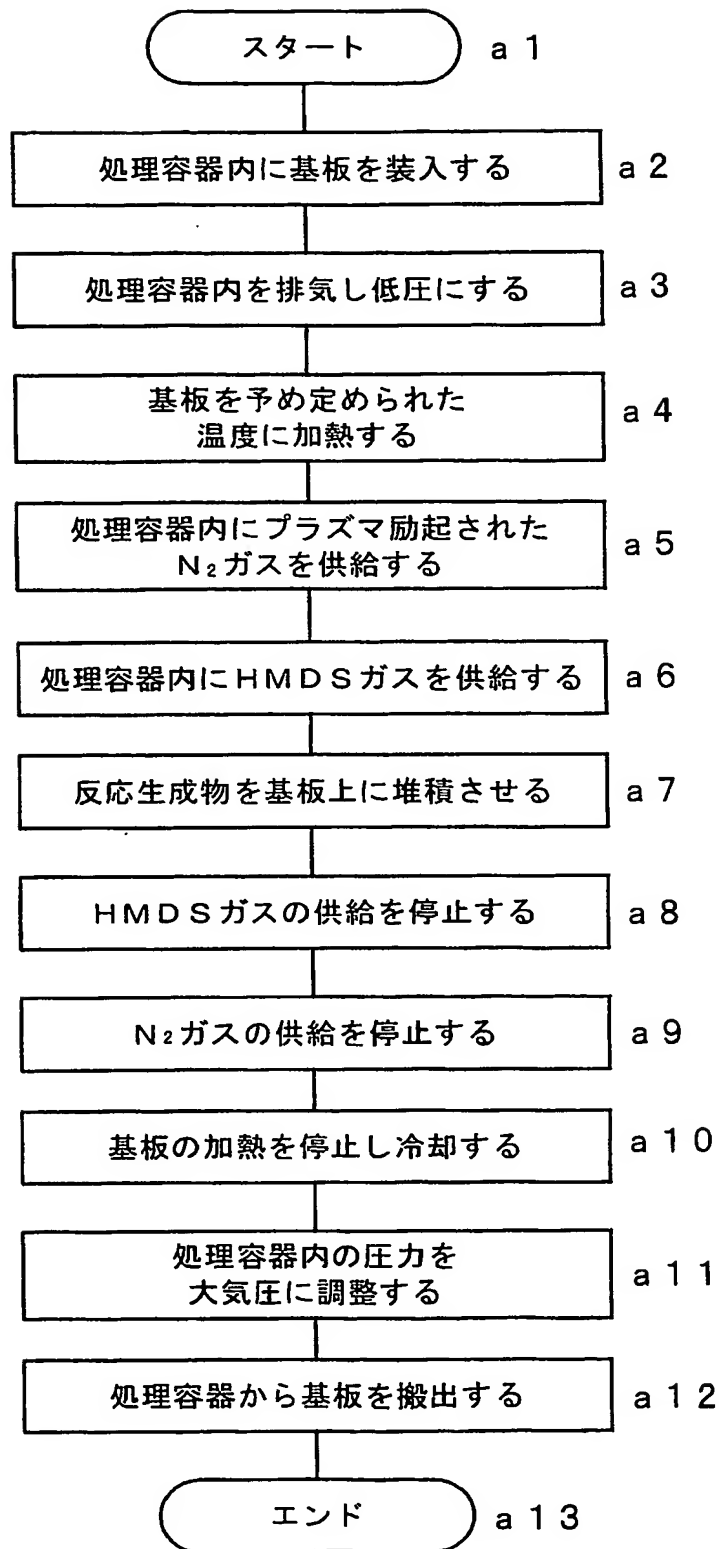
- 2 基板
- 3 内部空間
- 4 処理容器
- 5 第 1 ガス供給手段
- 6 第 2 ガス供給手段
- 7 プラズマ励起手段
- 8 加熱手段
- 1 2 真空ポンプ
- 1 3 シャッタ

【書類名】 図面

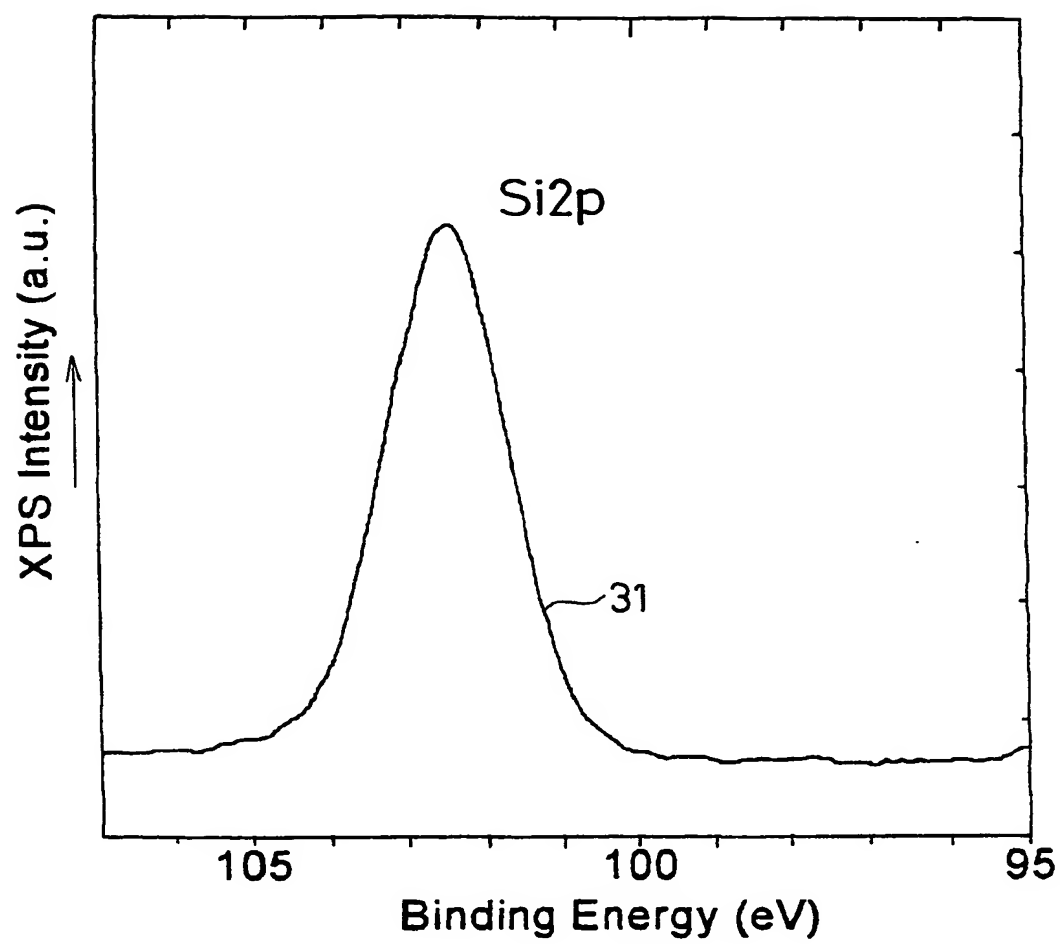
【図 1】



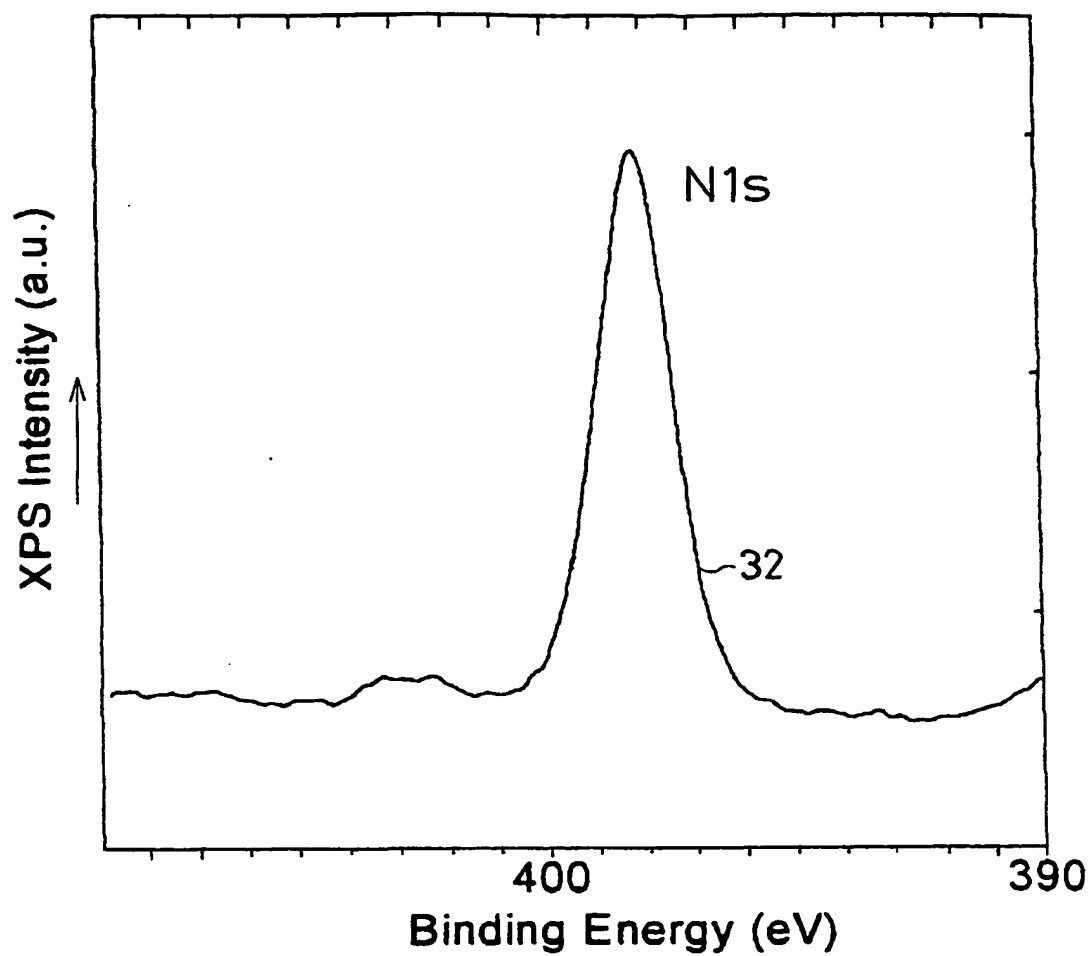
【図 2】



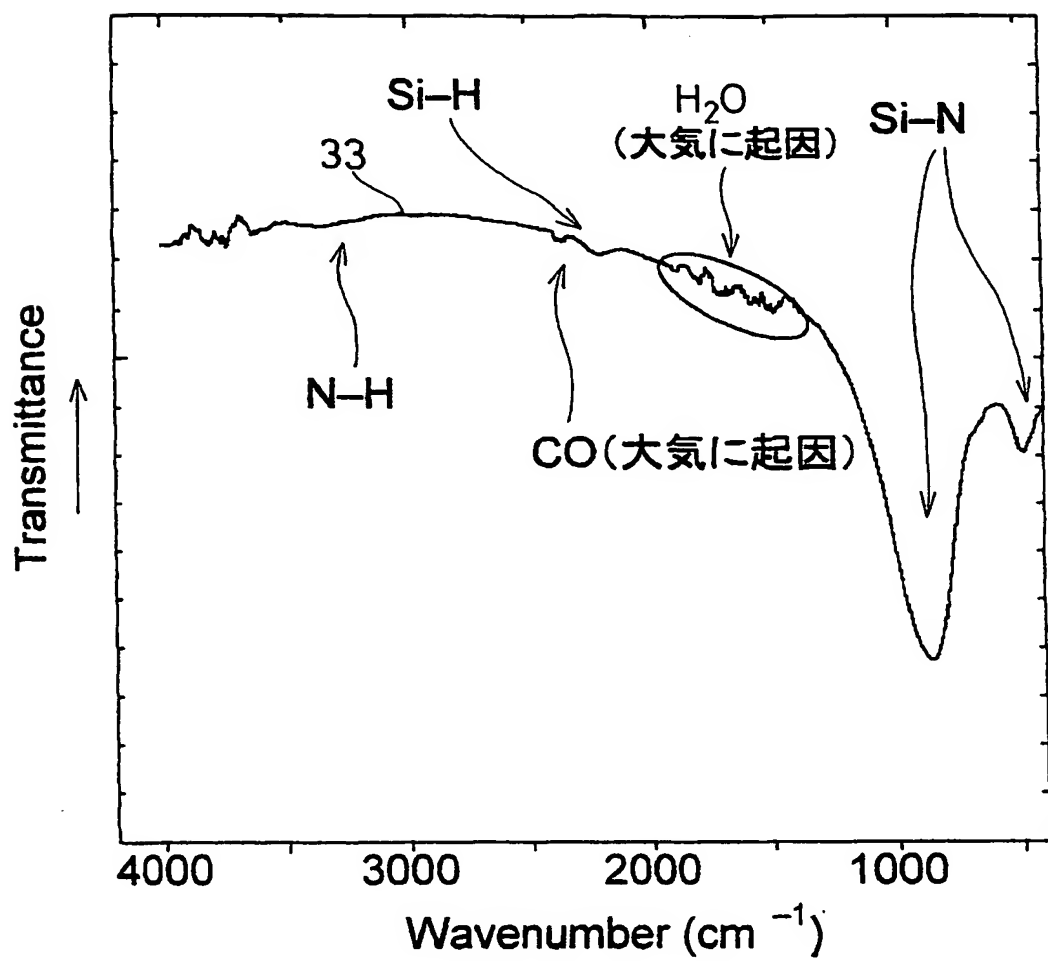
【図 3】



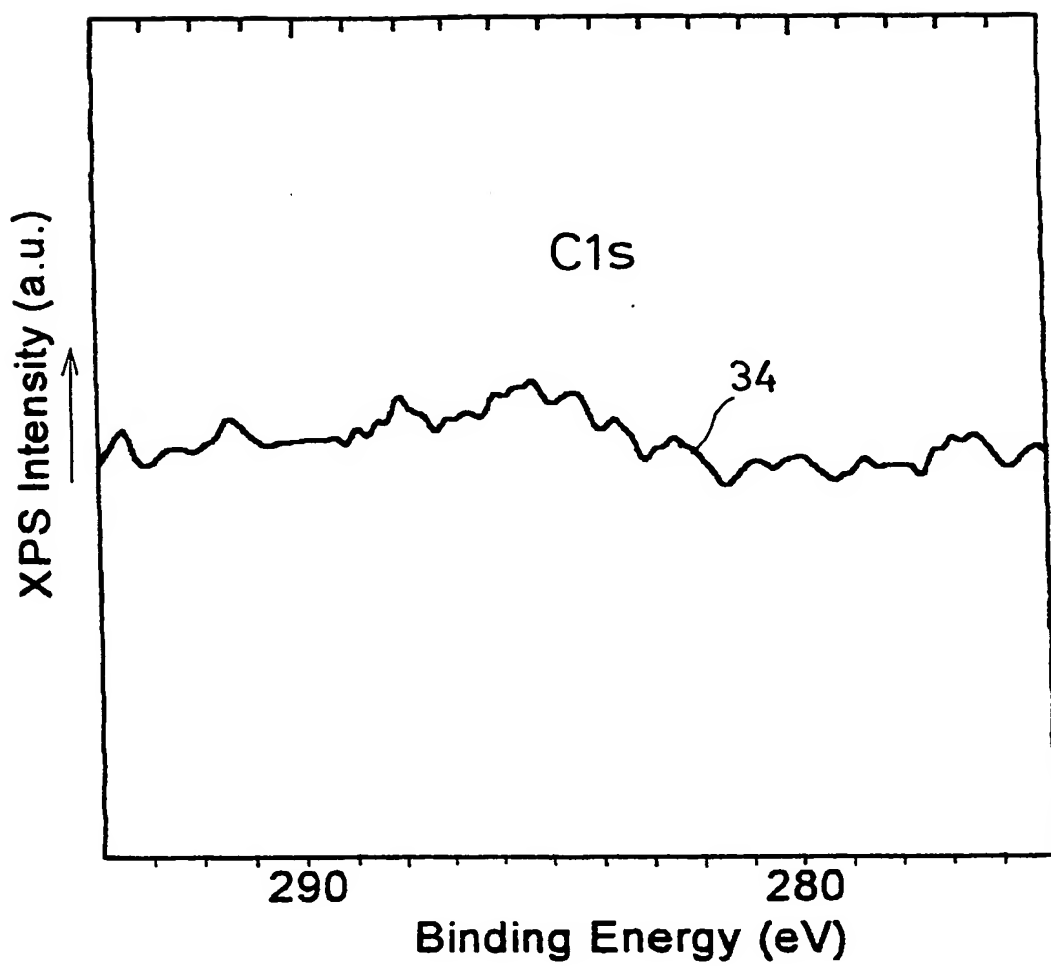
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素および水素含有量の少ないシリコン窒化膜を、安全にかつ効率よく形成する。

【解決手段】 処理容器 4 の内部空間 3 に収容された基板 2 を所望の温度に加熱し、ヘキサメチルジシラザンガスと、 N_2 ガスをプラズマ励起させて活性種の形成されたガスとを、基板 2 の収容された処理容器 4 内に供給し、ヘキサアルキルジシラザンガスと前述の活性種との反応によって生成される反応生成物を、基板 2 上に堆積させてシリコン窒化膜を形成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-199122
受付番号	50200999113
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成14年 7月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 899000046

【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地

【氏名又は名称】 関西ティー・エル・オー株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100075557

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区備後町3丁目2番6号 敷島ビル6階 西教特許事務所

【氏名又は名称】 西教 圭一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100101638

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区備後町3丁目2番6号 敷島ビル6階 西教特許事務所

【氏名又は名称】 廣瀬 峰太郎

次頁無

特願 2002-199122

出願人履歴情報

識別番号

[899000046]

1. 変更年月日

1999年 9月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地

氏 名

関西ティー・エル・オー株式会社

2. 変更年月日

2002年 8月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市下京区中堂寺栗田町93番地

氏 名

関西ティー・エル・オー株式会社